

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-127426
(43)Date of publication of application : 07.08.1982

(51)Int.Cl. B01D 53/36
B01J 27/18

(21)Application number : 56-010813 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1981 (72)Inventor : INOUE AKIRA
MITSUJI KIICHIRO
ONO TETSUTSUGU

(54) METHOD FOR REMOVAL OF NITROGEN OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst of high heat resistance having sufficient activity at elevated temp. over a long period of time in performing catalytic reduction of NOx in the presence of NH3 by forming the carrier of catalysts of composite oxides contg. P as a constituting element. CONSTITUTION: This catalyst contains both components of A) ≥ 1 kinds of 3- or 4-element composite oxides consisting of Ti, P, Si and/or Zr, and B) oxides of ≥ 1 kinds of W, Ce, Sn. Here, the component A per se has activity for the NOx in waste gases, and also plays the role of a carrier. This is a solid acid and exhibits marked acidity not observed in respective independent oxides, and has high heat resistance coupled with high specific surface area. With the P in the component A, various effects can be observed; above all, it suppresses particularly the oxidation of NH3 to NOx and the crystallization of catalyst components. As a result, it maintains high activity for a long period of time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

を有してはいるが、完成触媒となつて更にすぐれた耐熱性を示す。

本発明の陰炭は組成として、 TiO_2 - P_2O_5 - SiO_2 、 TiO_2 - P_2O_5 - ZrO_2 等のうち、1種の置合酸化物が、70～99重量パーセント、タンダスチン、モリブデン、スズの元素よりなる1種から選ばれた少なくとも1種の酸化物が1～30重量パーセントを構成してなる組成である。

TiO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 TiO_2 - P_2O_5 - ZrO_2 、 TiO_2 - P_2O_5 - SiO_2 、 TiO_2 - P_2O_5 等の複合酸化物を調製するには、まず、チタニウム酸として塩化チタン酸、オキソ塩化チタニウム、酸塩チタン、オキソ酸塩チタニウム、オルトチタン酸、メチチタン酸、ガンマ(γ)-チタン酸などの無機性チタニウム化合物および有機チタニウム、チトラインピロピロチ

タネートなどの有機性ナタニウム化合物などから選ぶことができ、リン酸としてリン酸およびリン酸アンモニウム酸などから選ぶことができ、シリカ酸としてコロイド状シリカ、水ガラス、4塩化ケイ素、シリカゲルなど無機性ケイ

て沈澱を生じせしめ、この沈澱物を尹別水
洗する。得られたケーキを乾燥機 150~800
で好ましくは 300~750℃で焼成せしめる方
法。

(2) オルトナチタン酸あるいはメタナチタン酸の水溶液カーキにコロイド状シリカを添加した後リタレン酸を添加し配合する。この混合物にアンモニアを添加、中和して不溶物を生成せしめ、この不溶物を戸別水洗する。得られたカーキを乾燥後150~800℃貯ましくは300~750℃で焼成せしめる方法。

この方法は具体的に以下のごとく実施される。すなわち、上記ナトリウム源、リン源およびケイ素源の化合物を所定量にたよりに酸性の水溶液状態またはゾル状態にてナトリウムリンおよびケイ素を酸化物換算して1~50%の濃度とし、10~100℃に保つ。その中で攪拌下中和剤としてアンモニア水を添加し、1時間あるいは3時間、pH4~10にて攪拌し、リンおよびケイ素は共に化合物を生成せしめ、リンおよびケイ素よりなる共置換化合物を生成せしめ、

め、分別し、よく洗浄したのち80～140℃で1～10時間乾燥し、150～200℃付近しくは300～750℃で1～10時間焼成してTiO₂-P₂O₅-SiO₂を得ることができるといふ。

TiO_2 — P_2O_5 — ZrO_2 および TiO_2 — P_2O_5 — SiO_2 — ZrO_2 についても TiO_2 — P_2O_5 — SiO_2 と同様にして調製することができる。

つきに、上記複合酸化物と共に用いる触媒成分の出現原料としてタンダグステン酸として、酸化タンダグステン、パラタングステン酸アンモニウム、タンダグステン酸酢酸、などから選ぶことが、セリウム酸として酸化セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウム、硝酸セリウムアンモニウム、硫酸セリウムアンモニウムなどから選ぶことが、スズ酸として酸化スズ、スズ酸酢酸、塩化スズ、硫酸スズ、硝酸スズなどから選ぶことができる。

本発明にかかると、融媒調製法として一例を示せば、 TiO_2 - P_2O_5 - SiO_2 とタンタムを含む場合、上述の方法で得た TiO_2 - P_2O_5 - SiO_2 の粉体と、必

アルミナ、アルミナ、ジルコニア、石コウ、ホ
ウ砂等を添加することにより、融媒の機械的強
度を向上させることができる。

船體形狀として、ベレット狀、パイプ狀、匣狀、船子狀、リボン狀、板艇狀、ドーナツ狀、その他一體化破斷されたものなどが通常見られることができる。又、コーシエライト、メライトあるいはシリカーミナミ等の船子狀の附け込み金網等の金屬素材上に船體成分を施覆する特殊調製法も殊もある。

本説明の NO_x 除去方法は処理の対象となる成分ガスの種類、性状によつて異なるが、まずアンモニア (NH_3) の総加量は、 NO_x 1 モル当り 0.5 ~ 3 モルが好ましい。過剰の NH_3 は非反応分として排出されないので留意しなければならない。次に処理温度は 150 ~ 800 °C で、特に 400 ~ 700 °C が好ましく、空間速度は 1,000 ~ 100,000 h^{-1} 、特に 3,000 ~ 30,000 h^{-1} の範囲が好適である。処理圧力は特に限定はないが 0.01 ~ 1.0 kg/cm^2 の範囲が

要ならば、バインダー、補強剤等を混合し、タングステン化合物を含む水溶液、もしくは、溶媒、あるいはエタノール・アミン水溶液等を加えて、ニーダーでよく練りさらし適切な水を追加し、その混合物を射出機で任意の形状に成型する。ついで成型物を200～150℃で乾燥し、300～800℃で1～10時間焼成して触媒を得ることができる。また別法として、TiO₂・P₂O₅・SiO₂の粉体を予め任意の形状に成型し、乾燥、焼成した後、これにタングステン酸分を含浸あるいは焼付により担持させる方法が採用できる。

上流の融媒調剤法にかいて、バイザーとして、ポリエタレングリコール、ダンブンプ、グタフアイト、ポリアクリルアマイド、ポリビニールアルコール、ノナセルローズ等のセルローズ類等の可溶性有機高分子化合物物を添加することにより、吸湿性をよくすることが出来る。また、増強剤として、ガラス繊維、シタル繊維、カーボン等、無機繊維、結皮、シリカ、シリカー

以下に実施例および比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実例 1

$\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ を以下に述べる方法で調製し

九。

水 200ノに4%塩化チタン(TiCl_4) 1.0%
を水浴中様下、徐々に蒸下し、次にエノールチ
タス-0(日産化学製シリカゾル、 SiO_2 として
20~21%重含有)を1.5%を加え、よく
攪拌した後、 H_2PO_4 0.2%を加えた。
これを濃度約30%に濃縮しつつ、よく攪拌し
ながらアンモニア水を徐々に蒸下し、pHが約7
にまで加え、さらにそのまゝ放置して24時
間熟成した。得られた共沈化化合物を戸端、水浴
中、120℃で5時間乾燥し、550℃で5時間焼
成した。かくして得られた吸成物を粉砕し、
以下の結晶調製に供した。

粉体の組成は、 $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2$ として

した水溶液 10.0 g を加え、よく攪拌しながらアンモニウム水を徐々に添加し、pH が約 4 になるまで加える。その後リン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2.0 g を溶解した水溶液 10.0 g を加え、よく攪拌した後アンモニウムを pH が約 7 になるまで加え、そのまま放置して 15 時間、熟成した。得られた共沈物を濾過、水洗後 120°C で 5 時間乾燥し、550°C で 5 時間焼成した。かくして得られた焼成物を粉砕し、以下の触媒調製に供した。粉体の組成は、酸化物として $\text{TiO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : 2\text{rO}_2 = 75 : 5 : 20$ (モル比) である。

上記の粉体 1 kg にメチルセルロース 20 g を加え、よく混合した後、乾燥 25 g を溶解した水溶液 20.0 ml を加えた。ニーダーでよく混合し攪り合わせ、さらに過量の水を加えつつ練った後、押出機で直径 4 mm 長さ 5 mm の円柱状ペレットに成型し、120°C で 6 時間乾燥後、空気中 450°C で 5 時間焼成した。このペレットをパラタングステン酸アンモニウム溶液中に浸漬し

$= 83 : 2 : 15$ (モル比) である。
上記の粉体 1 kg にメチルセルロース 20 g を加え、よく混合した後、パラタングステン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 12.9 g を含むエタノールアミン水溶液 20.0 ml を加えた。ニーダーでよく混合し、乾燥 25 g を加えよく攪り合わせた。
さらに過量の水を加えつつ練った後、押出機で直径 4 mm、長さ 5 mm の円柱状ペレットに成型し、120°C で 6 時間乾燥後、空気中 700°C で 5 時間焼成した。得られた触媒の組成は $(\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - 8\text{rO}_2) : \text{WO}_3 = 90 : 10$ (重量%) であり、BET 比表面積は $150 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

実施例 2
 $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{rO}_2$ を以下に述べる方法で調製した。

水 150 g に酸度チタニルの酸液水溶液 (TiO_2 として 250 g/l 、全酸度 1200 g/l を含有) 24.0 g を氷浴中で、徐々に添加し、次に酸度チタニル $(2\text{rO}(\text{NO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 5.3 g を溶解

て、 WO_3 として 10 重量% 添加し、120°C で 6 時間乾燥後、空気中 700°C で 5 時間焼成した。得られた触媒の BET 比表面積は $110 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

比較例 1
市販のアナターゼ型 TiO_2 の粉末を用いて、実施例 2 に準じて触媒を調製した。得られた触媒の BET 比表面積は $50 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

比較例 2
市販のシリカの粉末を用いて、実施例 2 に準じて触媒を調製した。得られた触媒の BET 比表面積は $160 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

比較例 3
市販の酸化ジルコニウムの粉末を用いて、実施例 2 に準じて触媒を調製した。得られた触媒の BET 比表面積は $15 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

比較例 4
市販のアナターゼ型 TiO_2 およびシリカの粉末を混合した後、リン酸アンモニウムを加え、実施例 2 に準じて、実施例 2 と同じ触媒組成を

実施例 4

触媒調製を以下に述べる方法で調製した。
実施例 2 によって得られた $\text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - 2\text{rO}_2$ 粉体 1 kg にメチルセルロース 40 g を加え、よく混合した後、乾燥 25 g を溶解した水溶液 20.0 ml を加えた。ニーダーでよく混合し攪り合わせ、さらに過量の水を加えつつ練った後、押出機で直径 4 mm、長さ 4 mm、150°C の触媒状に成型し、120°C で 6 時間乾燥後、空気中 450°C で 5 時間焼成した。この触媒状にパラタングステン酸アンモニウム溶液中に浸漬して 10 重量% 添加し、120°C で 6 時間乾燥後、空気中 700°C で 5 時間乾燥した。得られた触媒を 3% の H_2O に切り出し、内径 3.0 mm の石英ガラス製反応管に充填して実施例 3 に準じて活性試験を行った。表 2 に空流速 5,000 Hl^{-1} にける NO_x 還元率を示した。

注：上記組成に於いて () はモル比を示す。

触媒	空流速 (NO _x 還元率 %)									
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850
実施例 1	86	88	88	87	83	78	69			
比較例 1	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 2	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 3	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 4	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 5	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 6	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 7	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 8	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 9	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 10	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 11	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 12	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 13	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 14	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 15	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 16	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 17	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 18	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 19	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 20	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 21	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 22	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 23	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 24	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 25	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 26	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 27	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 28	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 29	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 30	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 31	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 32	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 33	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 34	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 35	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 36	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 37	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 38	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 39	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 40	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 41	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 42	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 43	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 44	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 45	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 46	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 47	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 48	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 49	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 50	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 51	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 52	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 53	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 54	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 55	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 56	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 57	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 58	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 59	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 60	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 61	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 62	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 63	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 64	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 65	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 66	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 67	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 68	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 69	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 70	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 71	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 72	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 73	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 74	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 75	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 76	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 77	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 78	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 79	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 80	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 81	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 82	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 83	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 84	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 85	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 86	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 87	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 88	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 89	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 90	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 91	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 92	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 93	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 94	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 95	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 96	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 97	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 98	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 99	85	88	88	90	91	84	76	67		
比較例 100	85	88	88	90	91	84	76	67		

表 2 (NO_x還元率 %)

触媒	空流速 (NO _x 還元率 %)									
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850
実施例 4	93	95	96	97	92	87	79			

実施例 5 ~ 24
実施例 2 の調製法に準じ、複合酸化物の組成およびそれと共に用いる触媒成分の組成を変えて触媒を調製した。
原料源としてチタニウムについては炭酸塩、リン、チタングステンについてはアンモニウム塩、ジルコニウム、セリウムについては硝酸塩、イタリウムについてはシリカゾル、スズについては塩化物を用いた。
触媒の活性試験は実施例 3 に準じて行った。

なお、 NO_x 還元率 (%) = $\left(1 - \frac{\text{出口のNO}_x}{\text{入口のNO}_x}\right) \times 100$ で計算した。

[illegible]

实例 25

本發明船煤の耐熱性を確認するために、実施例1, 2, 5、比較例1, 4の船煤について空气中700℃で500時間保持して、船煤活性の變化を、実施例3に準じて測定した。600℃でかける試験結果を表4に示した。

表 4 (NO_x還元率%)

時 間	5.00時
來 船 例 1	8.3
“ 2	6.3
“ 5	8.2
比 較 例 1	4.2
“ 4	4.1

特許出願人、日本触媒化学工業株式会社

代理人 山口 昭